

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-185992
(43)Date of publication of application : 01.08.1988

(51)Int.CI.

C07F 9/32
// C08K 5/53
C08K 5/53

(21)Application number : 62-013883

(71)Applicant : NIPPON ESTER CO LTD

(22)Date of filing : 23.01.1987

(72)Inventor : UEDA ATSUKO
MATSUMOTO TETSUO
IMAMURA TAKAYUKI
TSUJIMOTO KEIZO

(54) NOVEL ORGANIC PHOSPHORUS COMPOUND

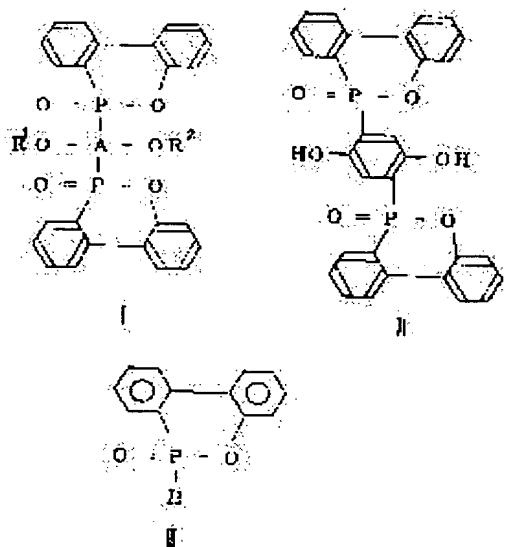
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A compound shown by formula I (A is tetrafunctional aromatic group; R1 and R2 are H or ester-forming organic group; H or aromatic ring may be replaced with halogen-containing hydrocarbon).

EXAMPLE: A compound shown by formula II.

USE: A raw material for polyesters having excellent heat resistance and flame retardance and an additive such as stabilizer, flame-retardant, etc.

PREPARATION: An organic phosphorus compound shown by formula III is reacted with a cyclic conjugated diketone (preferably 1,4-benzoquinone) in a state of excess amount of the latter based on the former in a proper solvent (e.g. xylene, ethyl cellosolve, etc.).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision]

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-185992

⑫ Int. Cl. 4
 C 07 F 9/32
 // C 08 K 5/53

識別記号 C A E
 K C C

厅内整理番号 6917-4H

⑬ 公開 昭和63年(1988)8月1日
 A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 新規な有機リン化合物

⑮ 特願 昭62-13883

⑯ 出願 昭62(1987)1月23日

⑰ 発明者 植田 敦子 愛知県安城市東別所町戌新畠1
 ⑱ 発明者 松本 哲夫 愛知県岡崎市大和町沓市場49-6
 ⑲ 発明者 今村 高之 愛知県岡崎市紺越町上川成1
 ⑳ 発明者 辻本 啓三 愛知県岡崎市野畠町北郷中23-4
 ㉑ 出願人 日本エスティル株式会社 愛知県岡崎市日名北町4番地1
 ㉒ 代理人 弁理士 児玉 雄三

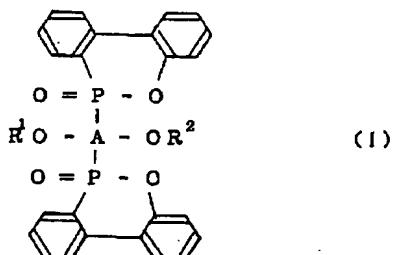
明細書

1. 発明の名称

新規な有機リン化合物

2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式(I)で示される有機リン化合物。



(ただし、Aは4価の芳香族基、R¹、R²は水素原子又はエステル形成性有機基を表す。また、芳香環の水素原子はハロゲン原子を含むか含まない炭素原子数1~20の炭化水素基で置換されていてもよい。)

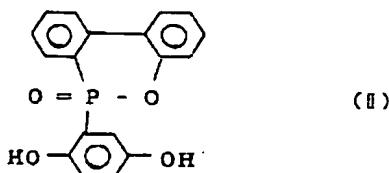
3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、新規な有機リン化合物に関するもの

であり、さらに詳しくは耐熱性、難燃性に優れたポリエスティルの原料として使用したり、あるいは安定化剤や難燃剤などのような添加剤として使用しうる新規な有機リン化合物に関するものである。(従来の技術)

従来、難燃性に優れた耐熱性ポリエスティルの原料として、また安定化剤、難燃剤等の添加剤として下記構造式(II)で示される9,10-ジヒドロ-9-オキサ-10-(2',5'-ジヒドロキシフェニル)-10-ホスファフェナントレン-10-オキシド(以下PHQと略す。)が知られている(特開昭60-126293号公報)。



(発明が解決しようとする問題点)

ところが、分子全体に対するリン原子の割合が低いためか、前記構造式(II)で示される化合物をポ

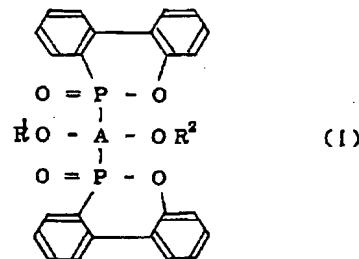
リエステルに十分な難燃性を付与するに足る量添加するとポリエステルの物性を損ねたり、あるいは経済的に高価になるという問題があった。

したがって、本発明の主たる目的は、ポリエステルの良好な物性を損ねることなく、高度な難燃性を付与しうる新規な有機リン化合物を提供することにある。

(問題点を解決するための手段)

本発明者らは、上記の目的を達成すべく、前記問題点のない有機リン化合物について検討研究の結果、特定の構造を有するリン化合物が、熱安定性のよい極めて好適なポリエステルの原料として、あるいはポリエステルに高度な難燃性を付与する難燃剤もしくは安定剤として用いることができるを見い出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、下記一般式(I)で示される有機リン化合物を要旨とするものである。

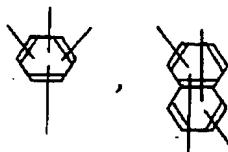


(ただし、Aは4価の芳香族基、R¹、R²は水素原子又はエステル形成性有機基を表す。また、芳香環の水素原子はハロゲン原子を含むか含まない炭素原子数1～20の炭化水素基で置換されてもよい。)

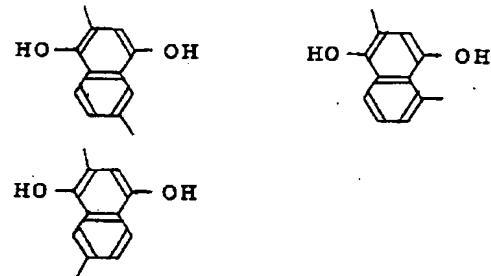
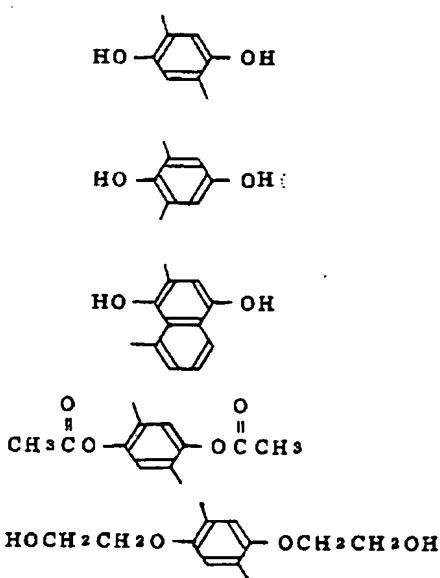
一般式(I)において、R¹、R²は水素原子又はエステル形成性有機基を表し、したがって、好ましいOR¹、OR²の具体例としては、-OH、

$$\begin{array}{c}
 \text{O} \\
 || \\
 - \text{OCR}_3, - \text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH} \text{などがあげられる。}
 \end{array}$$
 ここでR₃はメチル基、エチル基、ブチル基、オクチル基などの炭素原子数1～10の低級アルキル基である。また、Aとしては、以下に示すような4価

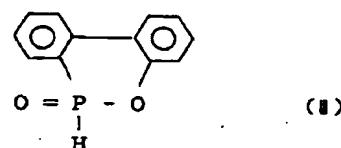
の芳香族基があげられる。



したがって、R¹O-A-OR²の具体例としては次のものがあげられる。



本発明の一般式(I)で示される有機リン化合物は、一般式(II)で示される有機リン化合物(以下HCAと略称する)と、環状共役ジケトン(以下キノンと略称する)とを適当な溶媒中でキノンがHCAに対して過剰に存在する状態で反応させることにより製造することができる。



キノンとしては、例えば2,6-ナフトキノン、1,4-ナフトキノン、1,4-ベンゾキノン、1,2-

-ベンゾキノンなどがあげられるが、これらのうちでも特に1,4-ベンゾキノンが好適に用いられる。

本発明の有機リン化合物を製造するに際し、HCAの仕込み時のモル比はキノンに対し0.6~0.95、好ましくは0.8~0.9とするのがよい。また、本発明の有機リン化合物を短時間に得るために、溶媒を用いるのが効果的であり、溶媒としては例えばトルエン、キシレン、メタノール、エタノール、プロパンノール、クロロホルム、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジオキサン及びメチルセロソルブ、エチルセロソルブ、プロピルセロソルブ、ブチルセロソルブ、ベンチルセロソルブ、ヘキシルセロソルブ、ヘプチルセロソルブなどのエチレングリコールエーテル類などがあげられるが、反応中間体である構造式(II)で示される化合物が反応中に析出しない量を用いることが肝要である。通常、キシレンとエチルセロソルブの混合溶媒をホスフィン酸200重量部に対し2000~10000重量部、好ましくは2500~4000重量部

タレートに対する安定化剤、難燃剤等の添加剤として使用することも可能である。

(実施例)

次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例にいう有機リン化合物の収率は収量を理論収量で割ることにより求めたものである。また、融点は頭微鏡融点測定器を用いて測定した。

一方、本発明のリン化合物は赤外吸収スペクトル及び元素分析より同定した。

実施例1

温度計、ガス吹き込み口、攪拌機、径が3cmで長さが30cmのアリーン冷却管及び滴下ロートを備えた内容積1000mlの五ツロフラスコに、1,4-ベンゾキノン5.0g(0.046モル)及びエチルセロソルブ:キシレン=8:2(容量比)の混合溶媒260mlを仕込んだ。ガス吹き込み口から窒素ガスをゆっくり吹き込み、攪拌しながら内容物を80℃に保ち、HCA10.8g(0.5モル)をエチルセロソルブ100mlに溶解させたものを滴下ロートから70分か

使用すればよい。また、反応の温度及び時間は、用いる溶媒の沸点以下で5~180分間、好ましくは80~120分間反応させればよい。また、製品の純度を上げるための再結晶溶媒としては、クロロホルム、ジクロロメタン、酢酸エチル、メチルエチルケトン、トルエン、オルソキシレン、メタキシレン、パラキシレン、各種混合キシレン、エチレングリコール、エチルセロソルブ、メタノール、エタノール等のアルコール類等を挙げることができる。

本発明の有機リン化合物のうち、芳香族ジオール誘導体のかたちの有機リン化合物をジオール成分とし、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、イソフタル酸などをジカルボン酸成分として新規な耐熱性、難燃性の良好なポリエステルを製造することができる。さらには、本発明の有機リン化合物は、そのままあるいはエステル形成性誘導体、さらにはポリエステルオリゴマー、ポリマーにした形態で他の汎用ポリエステル、例えばポリエチレンテレファレート、ポリブチレンテレフ

タレートに対する安定化剤、難燃剤等の添加剤として使用することも可能である。

（実施例）

次に実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。なお、実施例にいう有機リン化合物の収率は収量を理論収量で割ることにより求めたものである。また、融点は頭微鏡融点測定器を用いて測定した。

一方、本発明のリン化合物は赤外吸収スペクトル及び元素分析より同定した。

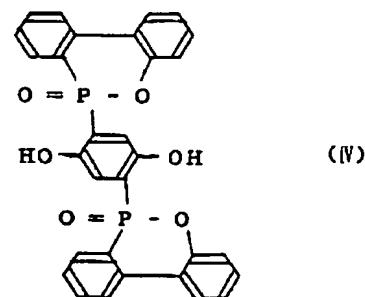
実施例1

温度計、ガス吹き込み口、攪拌機、径が3cmで長さが30cmのアリーン冷却管及び滴下ロートを備えた内容積1000mlの五ツロフラスコに、1,4-ベンゾキノン5.0g(0.046モル)及びエチルセロソルブ:キシレン=8:2(容量比)の混合溶媒260mlを仕込んだ。ガス吹き込み口から窒素ガスをゆっくり吹き込み、攪拌しながら内容物を80℃に保ち、HCA10.8g(0.5モル)をエチルセロソルブ100mlに溶解させたものを滴下ロートから70分か

けて滴下した。滴下終了後、2時間反応させ、得られた淡黄色溶液を濃縮し、白色の沈殿物を得た。

この沈殿物をエチルセロソルブから再結晶し、白色結晶を11.8g得た。収率は95%であった。

この白色結晶を赤外吸収スペクトル、元素分析、液体クロマトグラフィーにより分析したところ、次に示すような結果が得られ、下記構造式(IV)を有する有機リン化合物であることを確認した。



赤外線吸収スペクトルを第1図に示す。

元素分析の結果ではC=66.5% (理論値66.9%), H=3.74% (理論値3.72%), P=12.1% (理論値11.5%)の結果が得られた。

一方、液体クロマトグラフィーの結果より、前記構造式(V)を有する有機リン化合物が純度99.9%以上で存在するという結果が得られた。

実施例2. 3

1,4-ベンゾキノンの代わりに第1表に示す他のキノンを用いた以外は、実施例1と同様に実施し、それぞれ各種の本発明の有機リン化合物を得た。

かかる有機リン化合物は赤外吸収スペクトル、元素分析及び液体クロマトグラフィーにより分析、同定した。

第1表

実施例	HCA (A)	キノン (B)	溶媒 (C)	仕込みモル比 (A):(B)	有機リン化合物収率%
2	HCA	1,2-ベンゾキノン	エチルセロソルブ	0.92:1	59.3
3	HCA	1,4-ナフトキノン	エチルセロソルブ	0.92:1	51.5

実施例4

実施例1で得られた白色結晶40gに無水酢酸35gを加え、2時間還流後、1日放冷したところ、

65.6%, H = 4.1% (理論値3.9%), P = 10.5% (理論値10.0%)の結果が得られた。一方、液体クロマトグラフィーの結果より、前記構造式(V)を有する有機リン化合物が純度99.9%以上で存在するという結果が得られた。

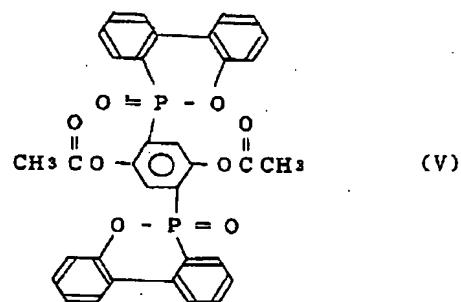
参考例1

実施例1で得られた有機リン化合物に、炭酸カリウムを触媒としてエチルセロソルブ溶媒中、大過剰のエチレンカーボネートを反応させジエチレンオキシド付加体を得た。このリン化合物10重量部と、テレフタル酸とエチレングリコールから得たビス(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート及びその低重合体90重量部とを、触媒として全酸成分1モルに対し 2×10^{-4} モルのジメチルスマーレートを加え、280°C, 0.2mmHgで重結合した。得られたポリエステルは融点242°C、固有粘度0.66でポリマー中のリン原子の含有量は9820ppmであった。

得られたポリエステルを常法に従って紡糸、延伸し、筒編地として接炎回数を測定したところ5.0

白色の沈殿物が生成した。この沈殿物を汎別し、キシレン20mlで洗浄後、クロロホルム溶液から再結晶を行い、白色の結晶46.3gを得た。収率は98%であった。

この白色結晶を赤外吸収スペクトル、元素分析、液体クロマトグラフィーにより分析したところ、次に示すような結果が得られ、下記構造式(V)を有する有機リン化合物であることを確認した。



すなわち、赤外吸収スペクトルにおいて、 $3400\text{~}3600\text{cm}^{-1}$ のブロードな吸収が消失し、 2930cm^{-1} の $-\text{CH}_3$ のピーク、 1770cm^{-1} の C=O のピークが認められた。元素分析からC = 65.9% (理論値

65.6%)、H = 4.1% (理論値3.9%)、P = 10.5% (理論値10.0%)の結果が得られた。

参考例2

実施例4で得られた有機リン化合物10重量部とポリエチレンテレフタレート90重量部とを用い、参考例1とはほぼ同様にして固有粘度0.69、リン原子含有量9830ppmのポリエステルを得た。

このポリエステルを参考例1と同様にして筒編地とし、その接炎回数を測定したところ5.0回であり、十分な耐炎性を有していた。

参考例3

参考例1で用いたリン化合物の代わりに、構造式(I)で示したリン化合物を用いた以外は実施例1と同様にしてホスフィン酸誘導体を合成し、このホスフィン酸誘導体を用い参考例1と同様に重結合して固有粘度0.64、リン原子含有量6800ppmのポリエステルを得た。

このポリエステルを参考例1と同様にして筒編地として、その接炎回数を測定したところ3.6回であり、若干耐炎性が不十分であった。

なお、参考例においてポリエステルの極限粘度

[a]はフェノールと四塩化エタンとの等量混合物を溶媒として、温度20.0℃で測定した値である。

ポリエステル中のリン原子の含有量は蛍光X線法により定めた。また、「リン含量」はポリエステルの構成単位に対するリン原子としての重量%を示す。

また、耐炎性は常法に従って糸を延伸して得た糸を筒編地にし、その1gを長さ10.0cmに丸めて10.0mmの針金コイル中に挿入し、45度の角度に保持して、下端からミクロバーナー(口径0.64mm)で点火し、火源を過ぎて消火した場合は再び点火を繰り返し、金試料が燃焼しつくすまでに要する点火回数を求める。5個の試料についての点火回数の平均(接炎回数)で表した。

(発明の効果)

本発明のリン化合物は耐熱性、燃然性に優れたポリエステルの原料として使用できるほか、ポリマーの安定化剤、燃然剤としても使用しうる新規化合物である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は実施例1で得られた白色結晶の赤外線吸収スペクトルを示す。

特許出願人 日本エスティル株式会社
代理人 児玉雄三

第1図

